



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 C03C 27/06, B32B 9/00, C09K 3/00</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO99/35102</p> <p>(43) 国際公開日 1999年7月15日(15.07.99)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/00042</p> <p>(22) 国際出願日 1999年1月8日(08.01.99)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平10/14943 1998年1月9日(09.01.98) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本石油株式会社(NIPPON OIL COMPANY, LTD.)(JP/JP) 〒105-8412 東京都港区西新橋1丁目3番12号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および</p> <p>(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 朝野 剛(ASANO, Tsuyoshi)(JP/JP) 谷本順一郎(TANIMOTO, Junichiro)(JP/JP) 高江州昇(TAKAESU, Noboru)(JP/JP) 錦谷禎範(NISHIKITANI, Yoshinori)(JP/JP) 〒231-0815 神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日本石油株式会社 中央技術研究所内 Kanagawa, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 岡澤英世, 外(OKAZAWA, Hideyo et al.) 〒105-0003 東京都港区西新橋3丁目5番8号 渡瀬ビル3階 Tokyo, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 CA, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54) Title: ULTRAVIOLET-ABSORBING FIRE-PROOF AND -RESISTANT TRANSPARENT PLATE</p> <p>(54) 発明の名称 紫外線吸収防耐火透明板</p> <p>(57) Abstract An ultraviolet-absorbing fire-proof and -resistant transparent plate constituted of a plurality of transparent base sheets spaced in the direction of plate thickness, one or more expandable layers which lie between (or among) the base sheets and contain a heat-sensitive expanding agent, and an ultraviolet-absorbing layer which has amide linkages of an aminosilane compound and lies on at least one of the base sheets.</p> <div data-bbox="1047 1171 1421 1675" data-label="Diagram"> <p>a ... OUTDOOR SIDE b ... INDOOR SIDE</p> </div>		

(57)要約

板厚方向に間隔を設けて並置された複数枚の透明基板の間に熱感応発泡剤を含む発泡層を設け、透明基板の少なくとも1枚に、アミノシラン化合物由来のアミド結合を持った紫外線吸収層を設けた紫外線吸収防耐火透明板。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール
AL	アルバニア	FI	フィンランド	LK	スリランカ	SI	スロヴェニア
AM	アルメニア	FR	フランス	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AT	オーストリア	GA	ガボン	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AU	オーストラリア	GB	英国	LT	リトアニア	SN	セネガル
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	TD	チャド
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサウ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
BR	ブラジル	HR	クロアチア	ML	マリ	UA	ウクライナ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UG	ウガンダ
CA	カナダ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	US	米国
CC	中央アフリカ	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UZ	ウズベキスタン
CG	コンゴ	IL	イスラエル	MX	メキシコ	VN	ヴェトナム
CH	スイス	IN	インド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラビア
CI	コートジボワール	IS	アイスランド	NL	オランダ	ZA	南アフリカ共和国
CM	カメルーン	IT	イタリア	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CN	中国	JP	日本	NZ	ニュージーランド		
CU	キューバ	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CY	キプロス	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
CZ	チェコ	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
DE	ドイツ	KR	韓国	RU	ロシア		
DK	デンマーク	KZ	カザフスタン	SD	スーダン		
EE	エストニア	LC	セントルシア	SE	スウェーデン		

明 細 書

紫外線吸収防耐火透明板

〔技術分野〕

本発明は紫外線吸収能が付与された透明な積層防耐火板に関する。

〔従来技術〕

ガラス板等の透明基板に紫外線吸収性を付与する方法としては、(1) 紫外線吸収性の物質を用いて透明基板を処理する方法と、(2) 多層膜による多重反射を利用する方法とが一般に知られている。(2) の多層膜による多重反射は、カット波長を自由に調節でき、クリアカットが可能であるという点で優れているが、多層膜の形成は作業工程が多くコスト的に問題がある。(1) の紫外線吸収性の物質で処理する方法は、無機系紫外線吸収剤を用いる方法と有機系紫外線吸収剤を用いる方法に大別される。

特開平5-339033号公報、特開平5-345639号公報、特開平6-56466号公報等に記載されている無機系紫外線吸収剤は、耐候性、耐熱性等が優れている反面、吸収波長が化合物のバンドギャップによって決定されるために自由度が少なく、また400nm近辺の紫外線領域をクリアにカットできない。加えて、長波長領域をカットできる無機系紫外線吸収剤は、着色を伴うものが多い。

これに対して有機系の紫外線吸収剤は吸収帯に幅があるため、吸収剤の種類や濃度、膜厚を選ぶことにより様々な吸収波長のものを得ることができる。これまで種々の有機系紫外線吸収剤を用いた系が検討されており、長波長領域までカットする場合には、最大吸収波長が長波長領域にあるものを用いるか、濃度もしくは膜厚を大きくするかの2通りが考えられている。しかし、最大吸収波長が長波長領域にあるもの（例えば、特開平6-145387号公報参照）は耐光性が悪く、吸収能が時間とともに減少してしまう。また、特開平6-145387号公報に記載された技術では、蛍光増白剤を用いるため蛍光により透視性が悪くなるという問題もある。

有機系紫外線吸収剤のなかでも、ベンゾフェノン系やベンゾトリアゾール系の

紫外線吸収剤は比較的耐光性も良く、濃度や膜厚を大きくすれば長波長領域まで比較的クリアにカットできる。しかし、これらの紫外線吸収剤を樹脂等に混ぜて塗布する場合、塗膜の厚さは数拾 μm 程度が限界である。この膜厚で長波長領域までカットしようとする、塗膜中の紫外線吸収剤濃度をかなり高くする必要があるが、その場合には、紫外線吸収剤の析出や長期使用によるブリードアウトが起こる問題がある。

そこで紫外線吸収剤を樹脂と反応させて上記のような不都合を回避する試みが多くなされている。その一例は、アクリル樹脂などに紫外線吸収剤を共重合させることであるが（特開平2-248412号、特開平6-88064号等参照）、アクリル樹脂自体が耐候性、耐熱性に難があるため、とても長期使用には耐え得る紫外線吸収層を得ることができない。また、耐候性、耐熱性に優れるシリコン樹脂と反応し得る紫外線吸収剤についても種々検討がなされている（特公昭61-54800号、特開平2-117928号、特公平3-45094号等参照）。しかし、この種の紫外線吸収剤はその合成が工業的に難しく、合成できても耐久性に問題があるのが実状である。

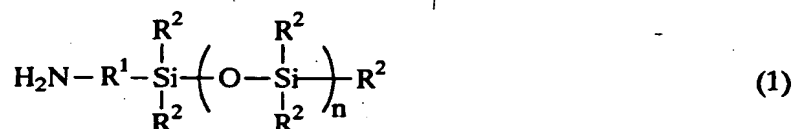
〔発明の詳述〕

本発明は上記問題点を解決するためになされたものであり、その目的は、耐候性、耐熱性に優れ、且つ長期使用においても紫外線吸収剤がブリードアウトすることがなく、しかも可視領域の透過率を低下させずに紫外線の長波長領域までカットすることが可能な紫外線吸収防耐火透明板を提供することにある。

すなわち、本発明に係る紫外線吸収防耐火透明板は、板厚方向に間隔を隔てて並置された複数枚の透明基板の間に熱感応発泡剤を含む発泡層を設けた積層防耐火透明板であって、該積層防耐火透明板に使用される透明基板の少なくとも1枚がその表面に紫外線吸収層を備え、該紫外線吸収層が、

(a) 下記の一般式(1)に示されるアミノシラン化合物またはその誘導体（以下、成分Aと呼ぶ）と、

(b) 分子内にカルボキシル基を有する紫外線吸収性化合物（以下、成分Bと呼ぶ）を反応させ、成分Aに由来するアミド結合を生成せしめた反応生成物を、透明基板の上に塗布、硬化させて作製されていることを特徴とする。



(式中、 R^1 は炭素数 1～10 のアルキレン基、または一般式 $-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}-$ [m は $1 \leq m \leq 4$ の整数] で表される 2 価の基を示し、各々の R^2 は同一若しくは異なる基であって、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、炭素数 1～10 のアルキル基又は炭素数 1～10 のアルコキシ基を示す。但し、全ての R^2 のうち少なくとも一つはアルコキシ基を示す。 n は $n \geq 0$ の整数を示す。)

本発明の紫外線吸収防耐火透明板は、板厚方向に間隔を隔てて並置された複数枚の透明基板の間に熱感応発泡剤を含む発泡層を設けた構造にあるが、ここで使用される透明基板の少なくとも 1 枚は、前記発泡層との間に紫外線吸収層を備えている。

上記の透明基板には、可視光領域において 10～100% の透過率を有し、常温において平滑な面を有する板状体は何れも使用可能であって、この板状体は応力によって変形するものであっても差し支えない。具体的には、例えば、無色あるいは有色ガラス、曇りガラス、網入りガラス等の無機質ガラスが使用できる外、無色あるいは有色の合成樹脂、具体的には、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリサルフォン、ポリエーテルサルホン、ポリフェニレンサルファイド、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン等の板状体を使用可能である。しかし、防耐火耐火性に優れる点から本発明で使用する透明基板には無機質ガラスが適している。

透明基板上に設けられる紫外線吸収層は、上記した通り、成分 A と成分 B の反応生成物を、透明基板上に塗布して硬化させることで得られるが、成分 A は上記の一般式 (1) で示されるアミノシラン化合物又はその誘導体からなる。

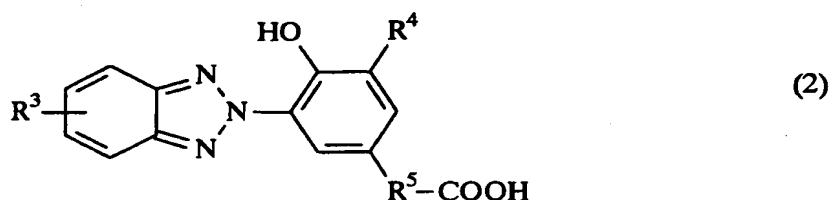
一般式 (1) において、 R^1 は炭素数 1～10、好ましくは 1～5 のアルキレン基、または一般式 $-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}-$ [m は $1 \leq m \leq 4$ の整数] で表される 2 価の基を示す。該アルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基等が例示できる。 R^2 は同一若しくは異なる基であ

って、水素原子、水酸基、塩素、臭素等のハロゲン原子、炭素数1～10、好ましくは1～5のアルキル基若しくはアルコキシ基、または炭素数6～10、好ましくは6～8のアリール基を示す。但し、全ての R^2 のうち少なくとも一つ、好ましくは2～5個はアルコキシ基である。前記 R^2 のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、*i*-プロピル基等が例示でき、アリール基としてはフェニル基、トリル基などが例示できる。アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、*i*-プロポキシ基等が例示できる。 n は $n \geq 0$ 、好ましくは $0 \leq n \leq 3$ の整数を示す。

一般式(1)で示されるアミノシラン化合物の好適な具体例を摘記すると、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルジイソプロピルエトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、3-アミノプロピルトリクロシラン、3-アミノプロピルポリジメチルシロキサン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリス(メトキシエトキシエトキシ)シラン等が挙げられ、これらは何れも公知の方法で合成することができる。

成分Aには一般式(1)で示されるアミノシラン化合物の誘導体も使用可能であって、該誘導体としては、一般式(1)で示されるアミノシラン化合物の加水分解物が好ましく使用される。

紫外線吸収層の形成に成分Aと共に使用される成分Bには、分子内に少なくとも1個のカルボキシル基を有する紫外線吸収性化合物が使用される。成分Bとして好適に使用できる紫外線吸収性化合物の一つは、下記の一般式(2)で示されるところの、ベンゾトリアゾール骨格を有する化合物である。



一般式(2)において、 R^3 は水素原子、ハロゲン原子または炭素数1～10、好ましくは1～6のアルキル基を示す。ハロゲン原子はフッ素、塩素、臭素又はヨウ素の何れであっても差し支えなく、アルキル基はメチル基、エチル基、

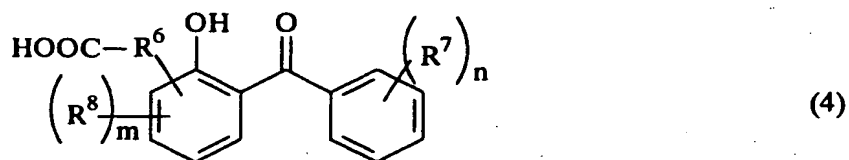
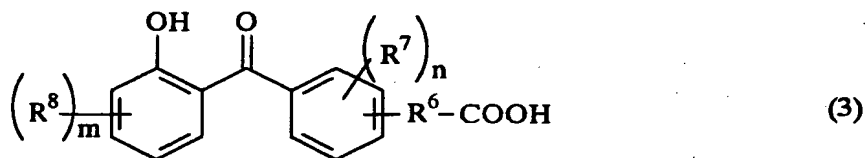
プロピル基、i-プロピル基、ブチル基、t-ブチル基、シクロヘキシル基等の何れであっても差し支えない。R³の置換位置はベンゾトリアゾール骨格の4位または5位であるが、ハロゲン原子及びアルキル基は通常4位に位置する。

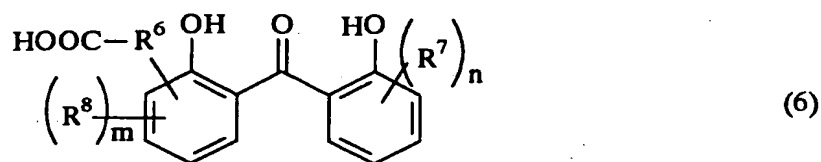
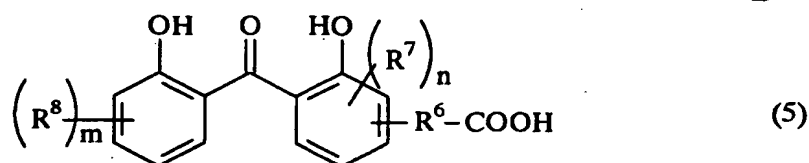
一般式(2)のR⁴は、水素原子または炭素数1~10、好ましくは1~6のアルキル基を示す。このアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、i-プロピル基、ブチル基、t-ブチル基、シクロヘキシル基等が例示できる。

一般式(2)のR⁵は、炭素数1~10、好ましくは1~3のアルキレン基またはアルキリデン基を示す。このアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基等が例示でき、アルキリデン基としては、エチリデン、プロピリデン基等が例示できる。

一般式(2)で示される化合物の具体例を列記すると、3-(5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-5-(1,1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシベンゼンプロパン酸、3-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシベンゼンエタン酸、3-(5-メチル-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-5-(1-メチルエチル)-4-ヒドロキシベンゼンプロパン酸等が挙げられる。

成分Bとして好適に使用できる紫外線吸収性化合物の他の一つは、ベンゾフェノン骨格を有する化合物であって、これらは下記の一般式(3)~(6)で示される。





一般式 (3) ~ (6) において、 R^6 は炭素数 1 ~ 10、好ましくは 1 ~ 3 のアルキレン基又はアルキリデン基を示す。アルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基等が、アルキリデン基としてはエチリデン基、プロピリデン基等が挙げられる。

一般式 (3) ~ (6) における R^7 及び R^8 は同一若しくは異なる基であって、水酸基、炭素数 1 ~ 10、好ましくは 1 ~ 6 のアルキル基又はアルコキシ基を示す。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、*i*-プロピル基、ブチル基、*t*-ブチル基、シクロヘキシル基等が、アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、ブトキシ基等が具体的に例示される。

n 、 m は、 $0 \leq m \leq 3$ 、 $0 \leq n \leq 3$ の範囲の整数を示す。

このようなベンゾフェノン骨格を有する化合物の好ましい具体例としては、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-カルボン酸、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-カルボン酸、4-(2-ヒドロキシベンゾイル)-3-ヒドロキシベンゼンプロパン酸等を挙げることができる。本発明の成分 B として使用されるベンゾトリアゾール骨格又はベンゾフェノン骨格を有する化合物は、何れも公知の方法で製造することができる。

成分 A と成分 B とは、適当な溶媒中にて、室温 ~ 350°C、好ましくは 60 ~ 250°C の温度で、通常 5 分 ~ 50 時間、好ましくは 10 分 ~ 15 時間両成分を接触させる方法で反応させることができ、この反応は主として脱水反応である。反応に際しての成分 A と成分 B との使用割合は、成分 B の使用量が成分 A 及び成

分Bの総量に対して、通常5～90質量%、好ましくは10～80質量%の範囲で選択され、これによってアミノシラン化合物（又はその加水分解誘導体）の10モル%以上、好ましくは50モル%以上にアミド結合を形成させることができる。こうして得られる反応生成物は、原料に使用したアミノシラン化合物（又はその加水分解誘導体）の100モル%がアミド結合を形成したものであっても良いことはもちろんである。

反応溶媒には、上記の脱水反応が阻害されない限り任意の溶媒が使用可能であって、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族系溶媒、シクロヘキサン等のケトン系溶媒またはこれらの混合物が適宜使用できる。

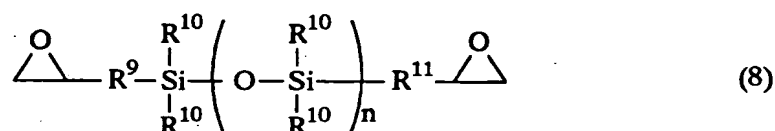
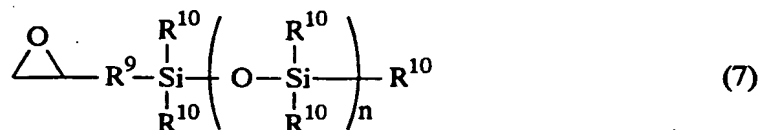
成分Aと成分Bとの反応に際しては、あるいはその反応生成物には、必要に応じて任意成分を添加することができる。任意成分の一つは、シリコーン樹脂（以下、「成分C」と称す）である。なかでも、成分Aのアルコキシシリル基部分と反応（通常脱水反応および／または脱アルコール反応等）し得る官能基、例えば、アルコキシシリル基やシラノール基等を有する反応性シリコーン樹脂が好ましい。

このような反応性シリコーン樹脂は、一般的にアルコキシシランやクロロシラン類の部分加水分解反応と、それに続く縮合反応によって容易に合成することができる。市販品では、純シリコーンワニス（例えば、商品名「XO7931ークリヤー」：オキツモ（株）製）、シリコーンレジン（例えば、商品名「SR2410」：東レ・ダウコーニングシリコーン（株）製）、アクリル変性シリコーン樹脂（例えば、商品名「サイラコート1000」：チッソ（株）製）等が好適に挙げられる。また、シリコーン樹脂を本発明の目的を損なわない範囲で各種溶剤を用いた溶液の形で用いることができる。溶剤としては、特に限定されないが、各種炭化水素系溶剤、ケトン類、エーテル類、エステル類、エーテル・エステル類などが挙げられる。また、シリコーン樹脂を各種変性したものをを用いても良い。成分Cは、成分Aと成分Bの反応生成物に添加することもできるが、両成分を反応せしめる際に、反応系に共存させることが特に好ましい。

シリコーン樹脂の使用量は、一般に、成分Aと成分Bの総量に対して、5～300質量部、好ましくは20～150質量部の範囲で選ばれる。

前記任意成分の他の一つは、各種のエポキシシラン類（以下「成分D」と称す）

であって、好ましくは下記的一般式(7)及び(8)で示されるエポキシシラン類である。



一般式(7)～(8)において、 R^9 および R^{11} は同一若しくは異なる基であって、炭素数1～10、好ましくは1～5のアルキレン基又は式 $-\text{R}-\text{O}-\text{R}'-$ (但し、 R 及び R' は各々炭素数1～10、好ましくは1～5のアルキレン基を示す)で示される2価の基を示す。また、各々の R^{10} は、同一若しくは異なる基であって、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、炭素数1～10、好ましくは1～5のアルキル基若しくはアルコキシ基、または炭素数6～10好ましくは6～8のアリール基を示す。但し、全ての R^{10} のうち少なくとも1つはアルコキシ基、好ましくは1～5個はアルコキシ基である。 n は $n \geq 0$ 、好ましくは $0 \leq n \leq 3$ の整数を示す。

前記のアルキレン基としては、メチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基等が好適に例示できる。前記アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、*i*-プロピル基、ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等が好適に挙げられ、前記アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、*t*-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基等が挙げられ、前記アリール基としては、フェニル基、トリル基等が挙げられる。

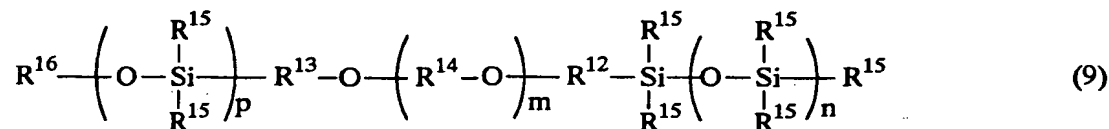
エポキシシラン類の具体例を摘記すると、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ジメトキシ-3-グリシドキシプロピルメチルシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシルエチル)トリメトキシシラン、ジメチルエトキシ-3-グリシドキシプロピルシラン、1,3-ビス(3-グリシドキシプロピル)

－１，３－ジメチル－１，３－ジメトキシジシロキサン又はこれらの混合物等が好適に挙げられる。

エポキシシラン類の使用量は、一般に、成分Ａと成分Ｂの総量に対して、１０～５００質量部、好ましくは１００～４００質量部の範囲で選ばれる。成分Ｄのエポキシシラン類は予め加水分解して用いても良い。また予め適当な重合触媒でエポキシ基を開環重合させて用いることもできる。重合触媒としては、三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体、塩化アルミニウム、ジエチル亜鉛等のルイス酸触媒が好適である。エポキシ基を開環重合させる際の重合条件は特に限定されないが、通常、－８０℃～１３０℃、好ましくは－２０℃～８０℃程度が望ましく、反応時間は反応条件、反応様式等により適宜選択でき、通常１０分～１０時間、好ましくは１時間～６時間程度が望ましい。この際用いる溶媒は特に限定されないが、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素溶媒、各種のケトン類やエステル類等が挙げられる。

成分Ｄは、成分Ａと成分Ｂとの反応系に共存させることもできるが、両成分の反応生成物に添加することが好ましい。但し、前記予め成分Ｄのエポキシ基を開環重合させたものを用いる場合には、成分Ａ及び成分Ｂの反応の際に加えるのが好ましい。

任意成分のさらに別の一つは、ポリエーテル変性ポリシロキサン類（以下「成分Ｅ」と称す）であって、好ましくは、下記一般式（９）で示されるポリエーテル変性ポリシロキサン類である。



一般式（９）において、 R^{12} 、 R^{13} および R^{14} は同一若しくは異なる基であって、炭素数１～１０、好ましくは１～５のアルキレン基を示し、 R^{15} は同一若しくは異なる基であって、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、炭素数１～１０、好ましくは１～５のアルキル基若しくはアルコキシ基または炭素数６～１０、好ましくは６～８のアリール基を示すが、 R^{15} のうち少なくとも

一つ、好ましくは2～10個はアルコキシ基である。 m 、 n 、 p は、各々 $m \geq 0$ 、好ましくは $0 \leq m \leq 100$ 、 $n \geq 0$ 、好ましくは $0 \leq n \leq 10$ 、 $p \geq 0$ 、好ましくは $0 \leq p \leq 10$ の整数を示す。

前記アルキレン基としては、メチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基などが好適に挙げられる。前記アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、*i*-プロピル基、ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等が好適に挙げられる。前記アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、*t*-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基等が挙げられる。前記アリール基としては、フェニル基、トリル基等が挙げられる。

ポリエーテル変性ポリシロキサン類の使用量は、一般に、成分Aと成分Bの総量に対して、10～500質量部、好ましくは100～400質量部の範囲で選ばれる。

上記の一般式(9)で示されるポリエーテル変性ポリシロキサン類の具体例を列挙すると、テトラエチレングリコール-ビス(トリエトキシシリルエチル)エーテル、ポリエチレングリコール-ビス(トリエトキシシリルエチル)エーテル、ポリプロピレングリコール-ビス(トリエトキシシリルエチル)エーテル又はこれらの混合物が挙げられる。成分Eであるポリエーテル変性ポリシロキサン類は、予め加水分解したものを用いても良い。

成分Eは成分Aと成分Bの反応生成物に添加することもできるが、成分Aと成分Bを反応させる際に、その反応系に共存させることが好ましい。

上記した任意成分のなかにあつて、特に成分Dのエボキシシラン類や成分Eのポリエーテル変性ポリシロキサン類は、透明基板上に形成される紫外線吸収層に対し、その耐熱性を損なうことなく透明基板への密着性を向上させ、紫外線吸収層の亀裂発生を抑制する等の優れた効果を奏するものである。

本発明で使用可能な任意成分のさらに別の一つは、無機微粒子分散液(以下、「成分F」と称す)であつて、これには、例えば、シリカ、アルミナ、酸化チタン、酸化アンチモン等の微粒子の分散液等が挙げられる。微粒子の粒子径は1～

100 nm 程度であり、分散媒としては水、メタノール、キシレン、メチルエチルケトン等が例示できる。市販品では LUDOX LS (デュボン社製) や、XBA-ST (日産化学社製) などが好適に挙げられる。

成分 F としてコロイダルシリカの使用する場合、その使用量は、一般に成分 A と成分 B の総量に対して、5 ~ 400 質量部、好ましくは 10 ~ 200 質量部の範囲で選ばれる。

成分 F は、成分 A と成分 B の反応時に共存させることもできるが、成分 A と成分 B の反応生成物に添加することが好ましい。成分 F は、透明基板上に形成される紫外線吸収層の表面硬度を改善し、耐摩耗性、耐薬品性などを向上させる効果を奏する。

なお、上記した各任意成分は何れも公知の方法により製造できる。

本発明の積層型防耐火板に挿設される紫外線吸収層は、前記した任意成分の 1 種又は 2 種以上が必要に応じて共存する反応系にて、成分 A と成分 B を反応させて得た反応生成物を塗料として、あるいは成分 A と成分 B との反応生成物に、前記した任意成分の 1 種又は 2 種以上を必要に応じて添加した組成物を塗料として、これを透明基板の表面に塗布し、硬化させることで形成させることができる。この場合、塗料に含まれる反応溶媒は、その一部又は全部を塗布に先立ち除去することができる。

前記の塗料には、必要に応じて添加物を配合することが可能であり、この種の添加物としては、例えば、酸化防止剤、クエンチャーもしくはラジカル捕捉剤、または塩酸、硫酸、酢酸などの無機酸や有機酸、3 フッ化ホウ素・ジエチルエーテル錯体、6 フッ化アンチモン酸ナトリウム等のルイス酸、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、トリエチルアミン、アニリンなどの塩基、ジブチルスズジラウレート、チタンテトライソプロポキサイドなどの有機金属で例示されるような、硬化促進作用を有する触媒 (その使用量は紫外線吸収材料に対して、通常 0.1 ~ 5.0 質量%であることが好ましい)、トルエン、キシレン、エタノール、イソプロパノール、ジメチルホルムアミド、シクロヘキサノン、1-メトキシ-2-アセトキシプロパン等、各種シンナー等の溶剤を例示することができる。

上記した塗料は、通常、液状であり、これを透明基板に塗布するに当たっては、例えば、スピンコート、スプレーコート、ディップコート、キャストコート、ブレードコート、フローコートなどが任意に採用可能である。

塗膜中に硬化促進作用を有する触媒が含まれている場合、塗膜の硬化は通常、室温から250℃、好ましくは40℃～200℃程度で進行する。また、触媒が含まれていない場合でも、通常、室温～350℃、好ましくは60℃～250℃程度で進行する。硬化に要する時間は、何れの場合とも、通常、10分～5時間程度である。

透明基板上に形成される紫外線吸収層の膜厚は、任意に選ぶことができるが、通常は0.5～50μm程度の範囲内で選ばれる。0.5μm以下では硬化塗膜に十分な紫外線遮断能力を出すことが難しい場合があり、50μm以上では硬化塗膜に亀裂が発生する虞がある。

本発明の紫外線吸収耐火板は、300～400nmの紫外線領域の透過光を大部分または完全にカットすることができ、具体的には95%以上、好ましい態様では98%以上、さらに好ましい態様では99%以上の紫外線領域の透過光をカットすることができる。

また、本発明の透明基板上に形成される紫外線吸収層は実質的に透明であり、基板の可視領域透過率を殆ど又は全く低下させることがなく、最終的な紫外線吸収耐火板として透明なものである。ちなみに、本発明に係る紫外線吸収耐火板の可視光透過率は10～100%の範囲にある。

透明基板上に設けた紫外線吸収層には、さらにオーバーコート層を設けることで耐摩耗性、耐薬品性などの機能を付与することができる。

オーバーコート剤としては一般的に知られている様々なものを使用できるが、その中でもシリコン系のオーバーコート剤が最適である。シリコン系オーバーコート剤としてはコロイダルシリカなどの無機微粒子を分散させたシリコンレジン系やアルコキシシラン、クロロシランなどのシラン類の部分加水分解生成物及び部分重縮合生成物などが挙げられる。具体的には、市販品ではトスガード510（東芝シリコン製）やAPZ7703、APZ7705（日本ユニカー製）が挙げられる。またエポキシシランの部分加水分解生成物もオーバーコート剤として耐摩耗性な

どが優れていることが知られている。オーバーコート層の形成には、適宜公知の方法が採用可能であって、例えば、スピンコート、スプレーコート、キャストコート、ブレードコート、ディップコートなどを任意に選ぶことができる。

塗膜の硬化も紫外線吸収層の場合と同様の方法が適用できる。また、オーバーコート作製前に、紫外線吸収層に光表面改質やプライマー処理を施すことで、オーバーコート材の塗れ性改善や、オーバーコート層の紫外線吸収層への密着性を改善することができる。

オーバーコート層には、さらにその表面上に熱線反射機能や断熱機能のある金属酸化物等の薄膜を真空蒸着やスパッタリング、ゾルゲル法等の方法により成膜させることができ、これによって熱線反射機能や断熱機能を付与することもできる。

【 0 0 1 5 】

本発明の紫外線吸収防耐火板は、前述の通り、板厚方向に間隔を隔てて並置された透明基板同士の間には熱感応発泡剤を含む発泡層を設けた積層板を単層または2層以上、通常2～5層程度複数層重層してなるものであり、使用する透明基板の少なくとも1枚に、成分Aと成分Bを反応させて得られるところの、アミド結合を有する反応生成物の硬化塗膜を設けている点を除くと、公知の方法により作製することができる。

熱感応発泡剤としては、本発明の目的を達成するものである限り特に限定されないが、通常、30℃～800℃、好ましくは100℃～600℃の温度範囲の熱に感応し発泡するものが好適である。具体的な化合物としては、例えば、アルミン酸カリウム、鉛酸カリウム、錫酸ナトリウム、錫酸カリウム、硫酸アルミニウムナトリウム、硫酸アルミニウムカリウム、硼酸ナトリウム、硼酸カリウム、オルトリン酸ナトリウム等の水和アルカリ金属塩や、珪酸ナトリウム等の水和アルカリ金属珪酸塩、またはこれらの二種以上の混合物等が挙げられる。

発泡層としては、熱感応発泡剤を含むものであり、典型的には熱感応発泡剤からなるものであるが、熱感応発泡剤と他の化合物との組成物から構成されてもよい。層の厚みとしては、本発明の目的を達成するものである限り特に限定されないが、通常0.1～50mm、好ましくは0.8～10mmである。また、本発

明の発泡層は、透光性を有することが好ましく、さらに好ましくは透明性を具備することが望ましい。発泡層の形成方法は、特に限定されないが、前記熱感能発泡剤の各種溶液（典型的には水溶液）を塗布、乾燥等する方法が好適な方法として挙げられる。

〔図面の簡単な説明〕

第 1 図は単層の発泡層を備えた本発明に係る紫外線吸収防耐火板の断面図である。

第 2 図は複数層の発泡層を備えた本発明に係る紫外線吸収防耐火板の断面図である。

第 3 図は実施例 1 で作製した紫外線吸収透明板の紫外可視吸収スペクトルを示すグラフである。

第 4 図は実施例 3 で作製した紫外線吸収透明板の紫外可視吸収スペクトルを示すグラフである。

第 5 図は実施例 4 で作製した紫外線吸収透明板の紫外可視吸収スペクトルを示すグラフである。

第 6 図は実施例 5 で作製した紫外線吸収透明板の紫外可視吸収スペクトルを示すグラフである。

第 7 図は実施例 6 で作製した紫外線吸収透明板の紫外可視吸収スペクトルを示すグラフである。

第 8 図は実施例 7 で作製した紫外線吸収透明板の紫外可視吸収スペクトルを示すグラフである。

次に本発明に係る紫外線吸収防耐火透明板の代表的構造を、第 1 図及び第 2 図にそって説明する。

本発明の紫外線吸収防耐火板の基本構造は、第 1 図に示すように、紫外線吸収層 2 を備えた透明基板 1 a と、これに対向する透明基板 1 b との間に、発泡層 3 が挟まれた構造にある。透明基板に設けられる紫外線吸収層 2 は、外界側に位置してもかまわないが、図示のように発泡層側に位置している方が耐久性の面からも好ましい。

第2図は、第1図に示す基本構造に、透明基板を介して2つの発泡層を積層させた紫外線吸収防耐火透明板の断面を示すものであるが、透明基板を介し積層させる発泡層の数は、1つでもよく、3個以上であっても差し支えない。図示の例では、室外側に位置する透明基板1aに紫外線吸収層2が設けられているが、透明基板1b、1c、1dの1つ又は2つ以上にも、紫外線吸収層2を設けることができる。

本発明の紫外線吸収防耐火透明板は、任意の方法で製造することができる。第1図に示す具体例を例にとれば、熱感応性発泡剤の溶液を、透明基板1aに形成された紫外線吸収層上（即ち紫外線吸収透明板上）または透明基板1b上に塗布、乾燥して透明基板上に直接熱感応性発泡剤の固体層を形成した後、透明基板1bまたは紫外線紫外線吸収層付透明基板1aを合わせる方法で作製できる。また、別途形成した発泡層（膜状物）を、透明基板1aに形成された紫外線吸収層上（即ち紫外線吸収透明板上）または透明基板1b上に付与し、その後、透明板1bまたは紫外線紫外線吸収層付透明基板1aを発泡層上に付与する方法などによって作製される。第2図のような構造を備えた防耐火板も、上と同様な手順を繰り返すことで製造できることは言うまでもない。

以上、本発明について詳細に説明してきたが、本発明の紫外線吸収防耐火板に関して好適な実施態様としては以下の態様が挙げられる。

- ① 紫外線吸収層形成用塗料が、少なくとも（a）前記一般式（1）に示されるアミノシラン化合物またはその誘導体、および（b）前記分子内にカルボン酸残基を有する紫外線吸収性化合物を反応させる際に、前記シリコーン樹脂の存在下で行うことにより得られるものであることを特徴とする本願発明の紫外線吸収防耐火板。
- ② 紫外線吸収層形成用塗料が、少なくとも（a）前記一般式（1）に示されるアミノシラン化合物またはその誘導体、および（b）前記分子内にカルボン酸残基を有する紫外線吸収性化合物を反応させ、該アミノシランに由来するアミド結合を生成せしめたのち、前記エポキシシラン類をさらに加えることにより得られるものであることを特徴とする本願発明の紫外線吸収防耐火板。
- ③ 紫外線吸収層形成用塗料が、少なくとも（a）前記一般式（1）に示される

アミノシラン化合物またはその誘導体、および (b) 前記分子内にカルボン酸残基を有する紫外線吸収性化合物を反応させ、前記アミノシラン類に由来するアミド結合を生成せしめたのち、コロイダルシリカをさらに加えることにより得られるものであることを特徴とする本願発明の紫外線吸収防耐火板。

本発明の紫外線吸収防耐火板は、紫外線吸収性化合物を母材であるシリコーン樹脂とアミド結合を介して結合させることにより、高濃度に吸収性化合物を含有させても良好な耐久性を維持し、可視領域の透過率低下をほとんど起こさず長波長領域までクリアにカットできるものである。

以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

[実施例 1]

カルボン酸残基含有紫外線吸収性化合物の合成

225 g (0.46 モル) の 3- (5- クロロ- 2 H- ベンゾトリアゾール- 2- イル) - 5- (1, 1- ジメチルエチル) - 4- ヒドロキシ- ベンゼンプロパン酸オクチルエステル (TINUVIN 109、商標名、Ciba-Geigy 社製) を 700 ml のアセトンに溶解し、2 N 水酸化ナトリウム水溶液 600 ml を加えて室温で 24 時間攪拌した。2 N 塩酸 650 ml を加えて酸性にした後、不溶化した生成物を濾別し、蒸留水で濾液が中性になるまで洗浄した。この生成物を真空乾燥した後、トルエンからの再結晶を行うことで 3- (5- クロロ- 2 H- ベンゾトリアゾール- 2- イル) - 5- (1, 1- ジメチルエチル) - 4- ヒドロキシ- ベンゼンプロパン酸 [化合物 I] を得た。

紫外線吸収層形成用塗料の製造

3-アミノプロピルトリエトキシシラン 3 g をキシレン 35 g に溶解し、80 °C に加熱しながら、5 g の前記化合物 I を徐々に添加した。添加終了後、130 °C まで昇温し、3 時間還流した。放冷後、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランを 16 g 添加し、これを紫外線吸収層形成用塗料とした。

得られた塗料を ^{13}C -NMR により分析したところ、アミド結合に由来するカルボニルのピーク (約 173 ppm) が観測され、原料のアミノシラン類に

由来するアミド結合が存在していることを確認した。

透明基板上への紫外線吸収層形成

前記紫外線吸収層形成用塗料をガラス基板上にスプレー塗布し、室温で20分放置後200℃で20分加熱し、厚さ約17 μ mの紫外線吸収被膜を有する紫外線吸収ガラスを作製した。

この紫外線吸収ガラスの紫外可視吸収スペクトルを第3図に示した。スペクトルに示されるように、400nm以下の紫外線を完全に遮断するガラス基板が得られた。

紫外線吸収防耐火ガラスの作製

発泡材料として珪酸ソーダ水溶液を用い、上記紫外線吸収ガラスと市販のソーダライムガラスを合わせガラス化し、発泡層として珪酸ナトリウム水和物層を有する第2図に示す構造の紫外線吸収防耐火ガラスを作製した。

得られた紫外線吸収防耐火ガラスは、透明性を有し、また前記の紫外線吸収透明板と同等の紫外線遮断能を有していた。この紫外線吸収防耐火ガラスを用いてJIS-R3204の防火試験を行ったところ、良好な結果を得た。

[実施例2]

紫外線吸収層形成用塗料の製造

3gの3-アミノプロピルトリエトキシシランをキシレン40gに溶解し60℃に加熱しつつ、実施例1で得た化合物Iを5g徐々に加えた。添加終了後、130℃まで昇温し、3時間還流し、溶液状の紫外線吸収層形成用塗料を得た。

得られた塗料溶液を ^{13}C -NMRにより分析したところ、アミド結合に由来するカルボニルのピーク(約173ppm)が観測され、原料のアミノシラン類に由来するアミド結合が存在していることを確認した。

透明基板上への紫外線吸収層形成

前記塗布液をガラス基板上にスプレー塗布し、室温で20分放置後130℃で30分加熱し、厚さ約10 μ mの紫外線吸収被膜を有する紫外線吸収ガラスを作製した。

この紫外線吸収ガラスの紫外可視吸収スペクトルを測定したところ、実施例1

と同様に紫外線を完全に遮断するガラス基板が得られた。

紫外線吸収防耐火ガラスの作製

上記紫外線吸収ガラスと市販のソーダライムガラスを用い、実施例 1 と同様に紫外線吸収防耐火ガラスを作製した。

得られた紫外線吸収防耐火ガラスは、透明性を有し、また前記の紫外線吸収透明板と同等の紫外線遮断能を有していた。この紫外線吸収防耐火ガラスを用いて J I S - R 3 2 0 4 の防火試験を行ったところ、良好な結果を得た。

[実施例 3]

紫外線吸収層形成用塗料の製造

シリコンワニス (X O - 7 9 3 1 - クリヤー、オキツモ製) 1 7 . 7 g と 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン 3 g をキシレン 3 5 g に溶解し、8 0 °C に加熱しながら化合物 I を 5 g 徐々に添加した。添加終了後、1 3 0 °C まで昇温し 3 時間還流し、溶液状の紫外線吸収性塗布液を得た。

透明基板上への紫外線吸収層形成

前記紫外線吸収層形成用塗料をガラス基板上にスプレー塗布し、室温で 2 0 分放置後、2 0 0 °C で 2 0 分加熱し、厚さ約 1 7 μ m の紫外線吸収被膜を有する紫外線吸収ガラスを作製した。この紫外線吸収ガラスに対して碁盤目試験を行ったところ、5 0 % 剥離が見られた。

この紫外線吸収ガラスの紫外可視吸収スペクトルを第 4 図に示した。スペクトルに示されるように 4 0 0 nm 以下の紫外線を完全に遮断するガラス基板が得られた。鉛筆硬度は 2 H だった。

また、この紫外線吸収透明基板を沸騰アセトンで 2 4 時間抽出を行ったところ、重量減少はほとんどなかった。このことから、紫外線吸収性化合物はアミノシランを介して樹脂と結合していることがわかった。

紫外線吸収防耐火ガラスの作製

上記紫外線吸収ガラスと市販のソーダライムガラスを用い、実施例 1 と同様に紫外線吸収防耐火ガラスを作製した。

得られた紫外線吸収防耐火ガラスは、透明性を有し、また前記の紫外線吸収透

明板と同等の紫外線遮断能を有していた。この紫外線吸収防耐火ガラスを用いて J I S - R 3 2 0 4 の防火試験を行ったところ、良好な結果を得た。

[実施例 4]

紫外線吸収層形成用塗料の製造

シリコンワニス (X O - 7 9 3 1 - クリヤー、オキツモ製) 17.7 g と 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン 3 g をキシレン 35 g に溶解し、80℃ に加熱しながら 5 g の化合物 I を徐々に添加した。添加終了後、130℃ まで昇温し 3 時間還流した。放冷後、3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン を 16 g 添加し、紫外線吸収層形成用塗料を得た。

透明基板上への紫外線吸収層形成

前記紫外線吸収層形成用塗料をガラス基板上にスプレー塗布し、室温で 20 分放置後、200℃ で 20 分加熱し、厚さ約 17 μ m の紫外線吸収被膜を有する紫外線吸収ガラスを作製した。このガラス基板の紫外可視吸収スペクトルを第 5 図に示す。また、実施例 3 のように基盤目試験での剥離は認められなかった。

紫外線吸収防耐火ガラスの作製

上記紫外線吸収ガラスと市販のソーダライムガラスを用い、実施例 1 と同様に紫外線吸収防耐火ガラスを作製した。

得られた紫外線吸収防耐火ガラスは、透明性を有し、また前記の紫外線吸収透明板と同等の紫外線遮断能を有していた。この紫外線吸収防耐火ガラスを用いて J I S - R 3 2 0 4 の防火試験を行ったところ、良好な結果を得た。

[実施例 5]

紫外線吸収層形成用塗料の製造

シリコンワニス (X O - 7 9 3 1 - クリヤー、オキツモ製) 17.7 g と 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン 3 g をキシレン 35 g に溶解し、80℃ に加熱しながら 5 g の化合物 I を徐々に添加した。添加終了後、130℃ まで昇温し 3 時間還流した。放冷後、3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン を 16 g、コロイダルシリカ分散液 (日産化学製、MIBK-ST) を 8 g 添加し紫

外線吸収層形成用塗料を得た。

透明基板上への紫外線吸収層形成

前記紫外線吸収層形成用塗料をガラス基板上にスプレー塗布し、室温で20分放置後、200℃で20分加熱し、厚さ約17 μ mの紫外線吸収被膜を有する紫外線吸収ガラスを作製した。鉛筆硬度は4Hであった。このガラス基板の紫外可視吸収スペクトルを第6図に示した。

紫外線吸収複層ガラスの作製

上記紫外線吸収ガラスと市販のソーダライムガラスを用い、実施例1と同様に紫外線吸収防耐火ガラスを作製した。

得られた紫外線吸収防耐火ガラスは、透明性を有し、また前記の紫外線吸収透明板と同等の紫外線遮断能を有していた。この紫外線吸収防耐火ガラスを用いてJIS-R3204の防火試験を行ったところ、良好な結果を得た。

[実施例6]

エポキシシランの重合

3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン200gをキシレン75gに溶解させ、3フッ化ホウ素・ジエチルエーテル錯体4mlを室温で徐々に加えた後、4時間攪拌しエポキシ基の開環重合を行った。得られたポリマーの分子量は $M_w = 3300$ （ポリスチレン換算）であった。

紫外線吸収層形成用塗料の製造

シリコンワニス（XO-7931-クリヤー、オキツモ製）17.7gと3-アミノプロピルトリエトキシシラン3gをキシレン29gに溶解し、80℃に加熱しながら5gの化合物Iを徐々に添加した。添加終了後、130℃まで昇温し3時間還流した。放冷後、上記エポキシシラン重合体溶液を22g加え紫外線吸収層形成用塗料を得た。

透明基板上への紫外線吸収層形成

前記溶液状の紫外線吸収層形成用塗料をコーティング液として、これをガラス基板上にスプレー塗布し、室温で20分放置後、150℃で30分加熱し、厚さ約15 μ mの紫外線吸収層のついたガラス基板を作製した。鉛筆硬度は6Hであっ

た。このガラス基板の紫外可視吸収スペクトルを第 8 図に示した。

紫外線吸収防耐火ガラスの作製

上記紫外線吸収ガラスと市販のソーダライムガラスを用い、実施例 1 と同様に紫外線吸収防耐火ガラスを作製した。

得られた紫外線吸収防耐火ガラスは、透明性を有し、また前記の紫外線吸収透明板と同等の紫外線遮断能を有していた。この紫外線吸収防耐火ガラスを用いて J I S - R 3 2 0 4 の防火試験を行ったところ、良好な結果を得た。

[実施例 7]

紫外線吸収層形成用塗料の製造

3- アミノプロピルトリエトキシシラン 3 g と実施例 6 のエポキシシラン重合体溶液 1 1 g をキシレン 3 2 g に溶解し、8 0 °C に加熱しながら 5 g の化合物 I を徐々に添加した。添加終了後、1 3 0 °C まで昇温し 3 時間還流し、紫外線吸収材料を得た。

透明基板上への紫外線吸収層形成

前記溶液状の紫外線吸収層形成用塗料をコーティング液として、これをガラス基板上にスプレー塗布し、室温で 2 0 分放置後、1 5 0 °C で 3 0 分加熱し、厚さ約 1 5 μ m の紫外線吸収層のついたガラス基板を作製した。鉛筆硬度は 5 H であった。このガラス基板の紫外可視吸収スペクトルを第 8 図に示した。

紫外線吸収防耐火ガラスの作製

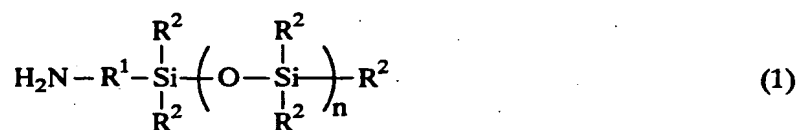
上記紫外線吸収ガラスと市販のソーダライムガラスを用い、実施例 1 と同様に紫外線吸収防耐火ガラスを作製した。

得られた紫外線吸収防耐火ガラスは、透明性を有し、また前記の紫外線吸収透明板と同等の紫外線遮断能を有していた。この紫外線吸収防耐火ガラスを用いて J I S - R 3 2 0 4 の防火試験を行ったところ、良好な結果を得た。

請 求 の 範 囲

1. 板厚方向に間隔を隔てて並置された複数枚の透明基板の間に熱感応発泡剤を含む発泡層を設けた積層防耐火透明板であって、該防耐火透明板に使用される透明基板の少なくとも1枚がその表面に紫外線吸収層を備え、該紫外線吸収層が

(a) 下記の一般式(1)に示されるアミノシラン化合物またはその誘導体と、

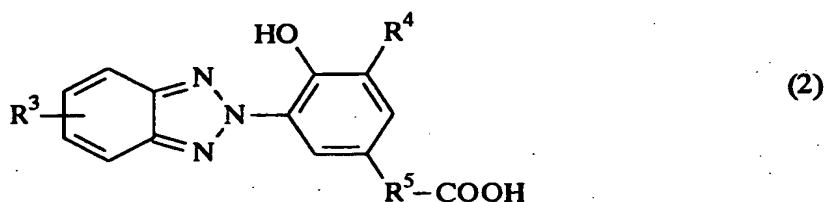


(式中、 R^1 は炭素数1～10のアルキレン基、または一般式 $-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}-$ [m は $1 \leq m \leq 4$ の整数]で表される2価の基を示し、各々の R^2 は同一若しくは異なる基であって、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基又は炭素数1～10のアルコキシ基を示す。但し、全ての R^2 のうち少なくとも一つはアルコキシ基を示す。 n は $n \geq 0$ の整数を示す。)

(b) 分子内にカルボキシル基を有する紫外線吸収性化合物を反応させ、アミノシラン化合物またはその誘導体に由来するアミド結合を生成せしめた反応生成物を、透明基板の表面に塗布、硬化させることで形成されていることを特徴とする紫外線吸収防耐火透明板。

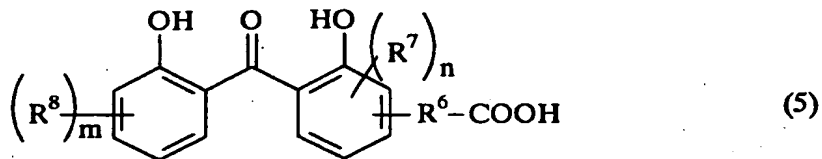
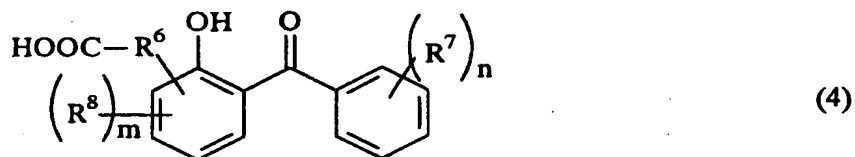
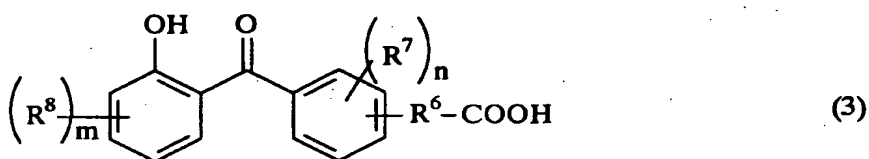
2. 前記のアミノシラン化合物又はその誘導体が、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルジイソプロピルエトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、3-アミノプロピルトリクロシラン、3-アミノプロピルポリジメチルシロキサン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリス(メトキシエトキシエトキシ)シラン及びこれらの加水分解物から選ばれる請求項1記載の紫外線吸収防耐火透明板。

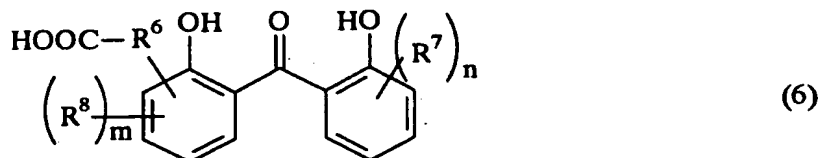
3. 分子内にカルボキシル基を有する紫外線吸収性化合物が、下記の一般式(2)で示されるベンゾトリアゾール化合物である請求項1記載の紫外線吸収防耐火透明板。



(式中、 R^3 は水素原子、ハロゲン原子または炭素数1～10のアルキル基を、 R^4 は水素原子または炭素数1～10のアルキル基を、 R^5 は炭素数1～10のアルキレン基またはアルキリデン基を示す。)

4. 分子内にカルボキシル基を有する紫外線吸収性化合物が、下記の一般式(3)～(6)で示されるベンゾフェノン化合物の何れか1つである請求項1記載の紫外線吸収防耐火透明板。

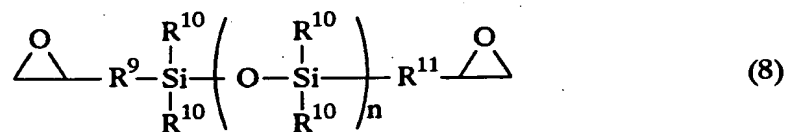
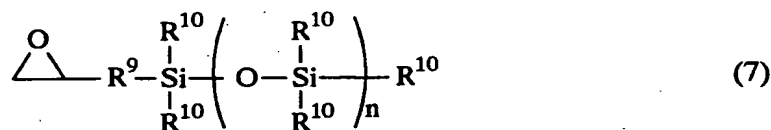




(式中、R⁶は炭素数1～10のアルキレン基又はアルキリデン基を示し、R⁷及びR⁸は同一若しくは異なる基であつて、水酸基、炭素数1～10のアルキル基又はアルコキシ基を示し、n、mは、 $0 \leq m \leq 3$ 、 $0 \leq n \leq 3$ の範囲の整数を示す。)

5. 前記の紫外線吸収層が、アルコキシシリル基またはシラノール基を含有する反応性シリコン樹脂の存在下に、成分(a)と成分(b)とを反応させて得られる反応生成物を、透明基板の表面に塗布、硬化させることで形成されている請求項1記載の紫外線吸収防耐火透明板。

6. 透明基板の表面に塗布される前記反応生成物が、一般式(7)及び／又は一般式(8)で示されるエポキシシランをさらに含有する請求項1記載の紫外線吸収防耐火透明板。

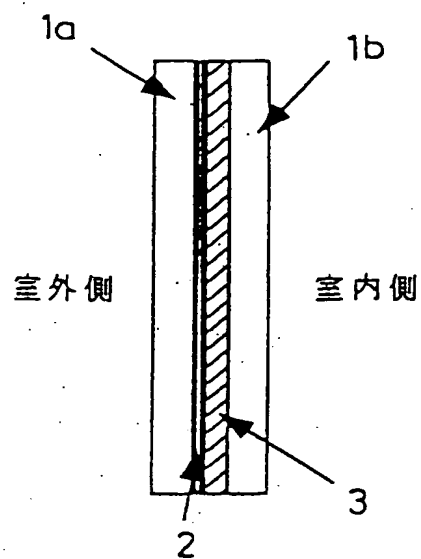


(式中、 R^9 および R^{11} は同一若しくは異なる基であって、炭素数 1～10 のアルキレン基又は式 $-R-O-R'-$ (但し、 R 及び R' は各々炭素数 1～10、好ましくは 1～5 のアルキレン基を示す) で示される 2 価の基を示し、 R^{10} は、同一若しくは異なる基であって、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、

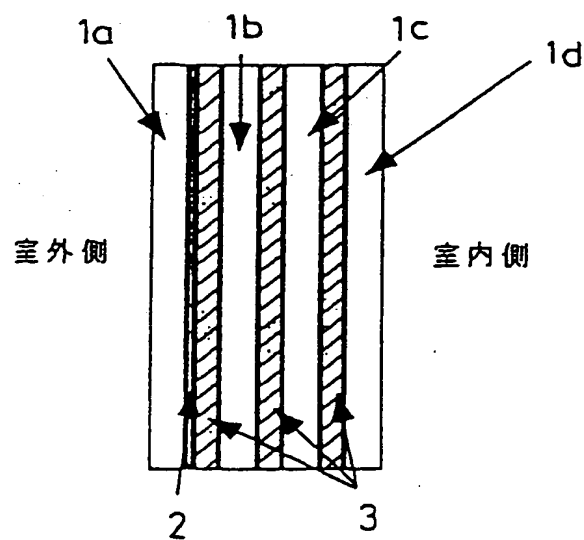
炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、アルコキシ基、または炭素数 6 ～ 10 のアリール基を示す。但し、全ての R^{10} のうち少なくとも 1 つはアルコキシ基であり、 n は $n \geq 0$ 、好ましくは $0 \leq n \leq 3$ の整数を示す。)

7. 透明基板の表面に塗布される前記反応生成物が、コロイダルシリカをさらに含有する請求項 1 記載の紫外線吸収防耐火透明板。

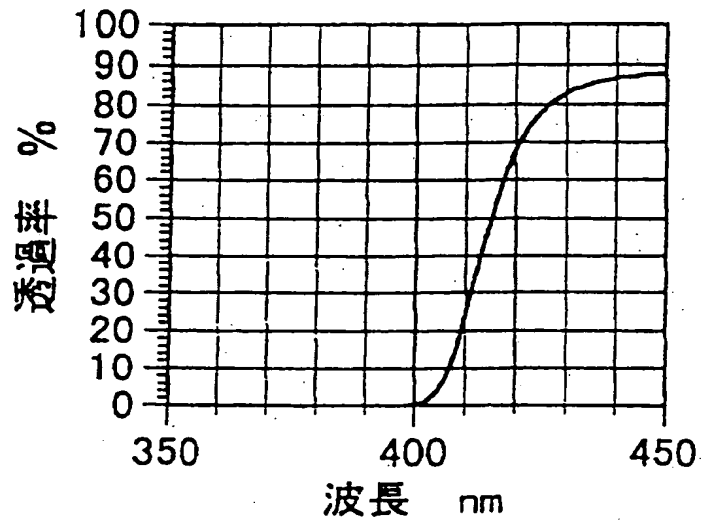
第 1 図



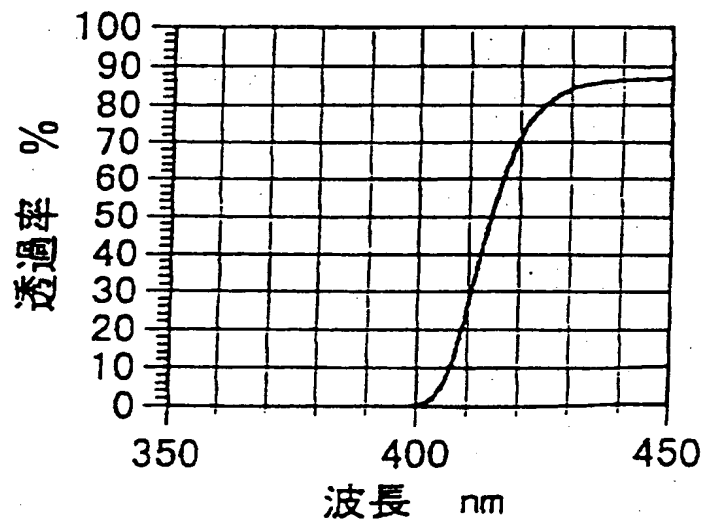
第 2 図



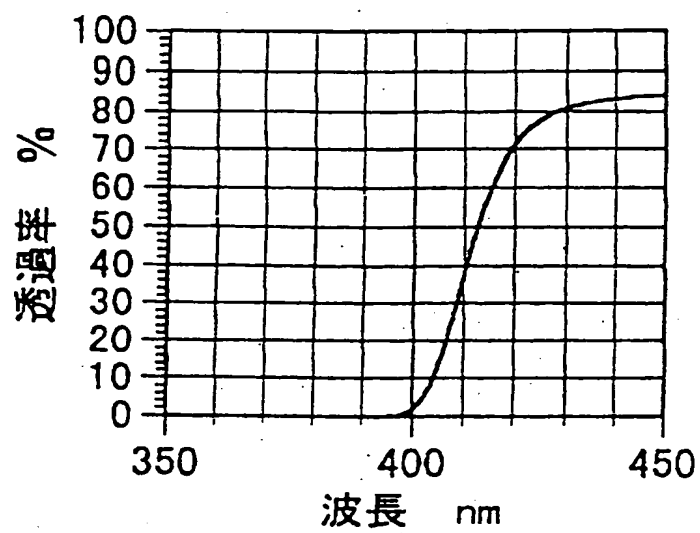
第 3 図



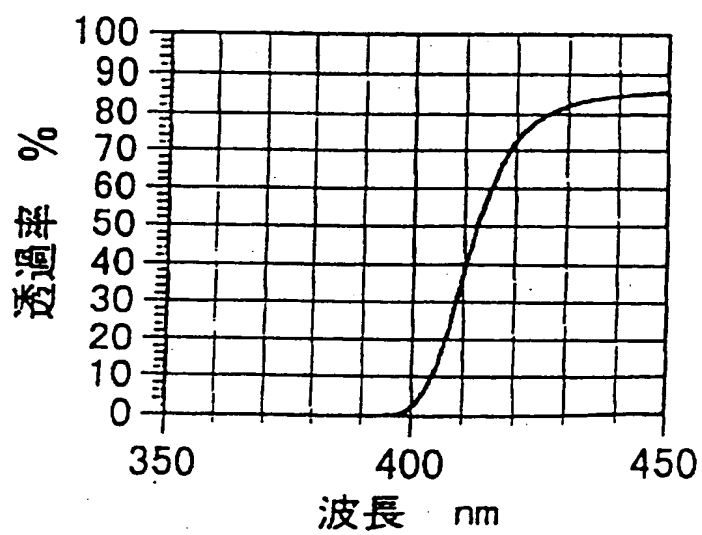
第 4 図



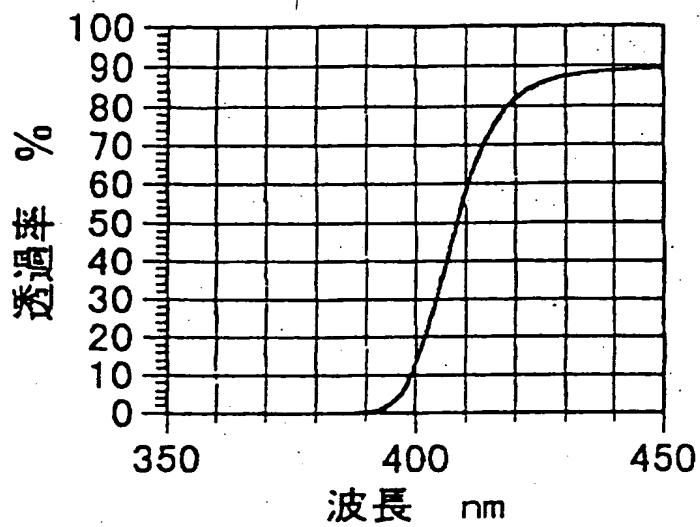
第 5 図



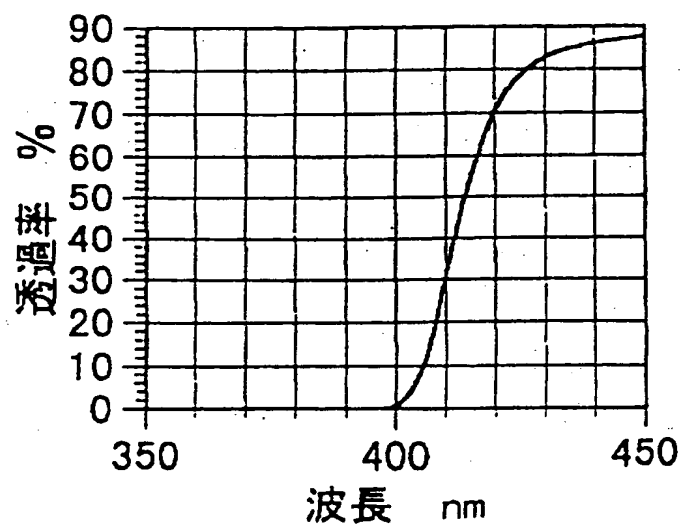
第 6 図



第 7 図



第 8 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/00042

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁶ C03C27/06, B32B9/00, C09K3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ C03C27/06, B32B9/00, C09K3/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 03-040944, A (Fujita Corp.), 21 February, 1991 (21. 02. 91), Claims (Family: none)	1-7
A	JP, 08-210041, A (Flachglas AG.), 13 August, 1996 (13. 08. 96), Claim 1 & EP, 705685, A	1-7
A	JP, 05-238785, A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 17 September, 1993 (17. 09. 93), Claim 1 ; Par. No. [0002] (Family: none)	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

 Date of the actual completion of the international search
 5 March, 1999 (05. 03. 99)

 Date of mailing of the international search report
 16 March, 1999 (16. 03. 99)

 Name and mailing address of the ISA/
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. cl.⁸ C03C27/06 B32B9/00 C09K3/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. cl.⁸ C03C27/06 B32B9/00 C09K3/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996
 日本国公開実用新案公報 1971-1999
 日本国登録実用新案公報 1994-1999
 日本国実用新案登録公報 1996-1999

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 03-040944, A (フジタ工業株式会社) 21.02月. 1991 (21.02.91) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-7
A	JP, 08-210041, A (フラッシュガラス、アクジェンゲゼルシャフト) 13.08月. 1996 (13.08.96) 請求項1 & EP, 705685, A	1-7
A	JP, 05-238785, A (積水化学工業株式会社) 17.09月. 1993 (17.09.93) 請求項1、段落2 (ファミリーなし)	1-7

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05.03.99

国際調査報告の発送日

16.03.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

鈴木紀子

4G

2102

電話番号 03-3581-1101 内線 3418

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.